

Schichtaufbauendes Verfahren  
zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes  
sowie dafür geeignete Materialsysteme

Die Erfindung betrifft ein schichtaufbauendes Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes sowie dafür geeignete Materialsysteme nach den Oberbegriffen der Patentansprüche 1, 2, 4 und 5 sowie einen damit hergestellten Gegenstand gemäß Patentanspruch 9. Derartige Verfahren und Materialsysteme sind bereits bekannt aus DE 101 08 612 C1 und DE 100 26 955 A1.

Schichtaufbauende Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen finden zunehmend breitere Anwendungsfelder, insbesondere sind hier zu nennen: Rapid Prototyping, Rapid Tooling und Rapid Manufacturing. Derartige Verfahren können flüssigkeitsbasiert sein, z.B. Stereolithographie, pulverbasiert, z.B. Lasersintern oder 3D-Drucken, oder auch festkörperschichtbasiert, z.B. laminated object manufacturing.

All diesen Verfahren gemeinsam ist, dass mit zunehmender Verbreiterung der Anwendungsgebiete auch die Abmessungen der mit ihnen hergestellten Gegenstände immer größer werden. Gleichermäßen werden die Gegenstände schwerer und damit schlechter handhabbar und transportierbar. Feinere Strukturen können sogar aufgrund ihres Eigengewichts vom Gesamtkörper abbrechen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein schichtaufbauendes Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes sowie dafür geeignete Materialsysteme anzugeben, mit denen ohne wesentliche Einschränkungen hinsichtlich der Vielfalt der Materialauswahl und der Bauteilstabilität deren Handhabbarkeit und Transportierbarkeit verbessert wird.

BEST AVAILABLE COPY

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung von Partikeln, die mindestens eine Kavität enthalten, gelöst. Dadurch wird das Festkörpervolumen und damit das Gewicht im Vergleich zu massiven Partikeln verringert, ohne dadurch die Stabilität wesentlich zu verringern.

Derartige Partikeln können in industriellen Mengen kostengünstig und in für die genannten Verfahren geeigneten Partikelgrößenverteilungen aus mikroporösen Materialien, z.B. Aktivkohle oder Zeolithe, durch Zerkleinerung hergestellt werden oder auch neu aufgebaut werden, z.B. lassen sich durch Emulsionspolymerisation Hohlkugeln im Mikrometermaßstab und darunter in industriellen Mengen herstellen. Industriell hergestellte Hohlkugeln können entweder selbst geeignete Partikeln darstellen oder zu deren Herstellung dienen, indem z.B. Agglomerate aus mehreren Hohlkugeln oder aus mindestens einer Hohlkugel und mindestens einem massiven Partikel zu geeigneten Partikeln aufgebaut werden. Geeignete Partikelgrößenverteilungen können durch bekannte Verfahren, z.B. Sieben, Sichten, gewährleistet werden.

Als Partikelmaterial kommen sämtliche Materialien in Betracht, die mit Kavitäten geeigneter Dimension natürlich vorkommen oder hergestellt werden können, z.B. Metalle, Keramik oder Kunststoffe.

Die Erfindung ist in Bezug auf das zu schaffende Verfahren durch die Merkmale des Patentanspruchs 2 sowie in Hinsicht auf das zu schaffende Material durch die Patentansprüche 4 und 5 wiedergegeben. Die weiteren Ansprüche enthalten vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens und Materials (Patentansprüche 3 und 6 bis 8) sowie einen damit hergestellten Gegenstand (Patentanspruch 9).

Die Aufgabe wird bezüglich des zu schaffenden Verfahrens erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass folgende Schritte durchgeführt werden:

- Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
- Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahл oder einem Flüssigkeitsstrahl, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden,
- Wiederholen der Schritte des Auftragens und des Bestrahлens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbunden Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,

wobei

Partikeln verwendet werden,  
die mindestens eine Kavität enthalten.

Dabei kann es sich um einen Energiestrahл beliebiger Art handeln, z.B. einen Elektronenstrahl oder IR-Strahl, vorzugsweise um einen Laserstrahl, solange der Energieeintag in die Partikelschicht nur ausreichend hoch ist, um eine Verbindung der Partikeln zu bewirken. Dazu müssen die Partikeln im Bestrahlungsbereich nicht vollständig aufschmelzen. Ein Anschmelzen oder die energetische Initiierung einer chemischen Reaktion können ebenfalls ausreichen.

Bei Verwendung einer Flüssigkeit, muss in dieser zumindest ein Bestandteil der Partikeln löslich sein oder infolge der Wechselwirkung mit der Flüssigkeit eine Reaktion ausgelöst werden, die eine Verbindung der Partikeln im Auftreffbereich der Flüssigkeit bewirkt. Die Bezeichnung Flüssigkeitsstrahl umfasst nicht nur einen kontinuierlichen Strahl, sondern auch einzelne Tropfen.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens erfolgt die Bestrahlung der Partikeln derart, dass die Kavitäten im

wesentlichen erhalten bleiben. Dazu reicht es aus, den Energie- oder Flüssigkeitseintrag so zu begrenzen, dass lediglich eine oberflächliche Verbindung der Partikeln ohne deren vollständiges Aufschmelzen oder Lösen erfolgt.

Die Aufgabe wird bezüglich des zu schaffenden Materialsystems insbesondere zur Verwendung beim 3D-Drucken, erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass es feste Partikeln und eine Flüssigkeit enthält, wobei zumindest Teile der Partikeln die Eigenschaft aufweisen, bei Kontakt mit der Flüssigkeit, bleibende Verbindungen mit angrenzenden Partikeln auszubilden, wobei die Partikeln mindestens eine Kavität enthalten.

Ein solches Materialsystem ermöglicht es mit den vorstehend beschriebenen Verfahren dreidimensionale Gegenstände aufzubauen, die vergleichbare Eigenschaften wie aus massiven Partikeln aufgebaute Gegenstände aufweisen, aber wesentlich leichter und daher besser handhabbar sind.

Die bleibende Verbindung kann dadurch ausgebildet werden, dass zumindest Teile der Partikeln (z.B. eine Beschichtung) bei Kontakt mit der Flüssigkeit beispielsweise von dieser gelöst, zu einer Reaktion angeregt oder auch angeschmolzen werden.

Ein geeignetes Materialsystem zur Verwendung beim Lasersintern (auch Selektives Laser-Sintern genannt) besteht aus Partikeln die an ihrer Oberfläche zumindest partiell einen Bestandteil aufweisen, dessen Erweichungstemperatur weniger als 100°C beträgt, und die mindestens eine Kavität enthalten.

Materialien mit derartiger Erweichungstemperatur können Legierungen sein, die z.B. in Schmelzsicherungen (vgl. z.B. JP2001143588A) verwendet werden, außerdem gesättigte lineare Carbonsäuren mit Kettenlänge  $\geq 16$  (z.B. Heptadecansäure, Schmelzpunkt 60-63°C) oder auch Polymere im weitesten Sinne.

Derartige Partikeln sind mit gängigen Lasersinter-Vorrichtungen schnell und präzise verarbeitbar und daraus hergestellte Gegenstände aufgrund der Kavitäten gut handhabbar.

Vorteilhaft ist bei den genannten Materialsystemen, wenn die Größenverteilungskurven der Partikeln Schwerpunkte bei Durchmessern von weniger als 500  $\mu\text{m}$  aufweisen, vorzugsweise bei Durchmessern in der Größenordnung zwischen 10 und 300  $\mu\text{m}$ . Mit derartigen Partikelgrößen können nahezu sämtliche Erfordernisse der derzeit bekannten Anwendungsfelder abgedeckt werden. Bei hohen Präzisionsanforderungen sind enge Schwankungsbreiten der Partikelgrößenverteilung erforderlich und ggf. kleine Durchmesser nahe der unteren angegebenen Grenze.

Vorteilhaft ist es bei den genannten Materialsystemen außerdem, wenn der Volumenanteil der Kavitäten der Partikeln minimal 30% und maximal 90%, vorzugsweise minimal 50% und maximal 80%, des Volumens der Partikeln ausmacht.

Damit ist - je nach Material - eine ausreichende Festigkeit der hergestellten Gegenstände bei einem geringen Gewicht und guter Handhabbarkeit erreichbar.

Vorteilhaft ist es bei den genannten Materialsystemen, wenn die Partikeln zumindest an ihrer Oberfläche vernetzbare Polymere aufweisen. Diese können z.B. in Form einer Beschichtung vorliegen. Die Vernetzung kann durch energetische Bestrahlung oder durch die Flüssigkeit initiiert werden und zur Ausbildung einer bleibenden Verbindung mit benachbarten Partikeln führen.

Nachfolgend werden anhand von zwei Ausführungsbeispielen das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Materialsysteme näher erläutert:

Ein geeignetes Materialsystem für das Lasersintern enthält Partikeln aus natürlichen vulkanischen Zeolithen, die zerkleinert wurden und durch Sieben eine Durchmesser-Verteilung mit Schwerpunkt bei 100  $\mu\text{m}$  aufweisen. Sie weisen eine Porosität von circa 45%, daraus resultiert eine Senkung der tatsächlichen Dichte von 2,5  $\text{g/cm}^3$  auf scheinbare 1,4  $\text{g/cm}^3$ . Mineralogische Bestandteile: hauptsächlich Klinoptilolith und Mordenit. Chemische Zusammensetzung: hauptsächlich  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Diese Partikeln wurden mittels des bekannten Wirbelschichtverfahrens (vgl. DE 10313452 A1) mit einer Polyvinylbutyral-Beschichtung versehen, die eine Erweichungstemperatur von circa 66°C aufweist.

Die beschichteten Partikeln werden auf einer Zielfläche schichtweise aufgetragen, ein ausgewählter Teil der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, wird mit einem Laserstrahl bestrahlt, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden, dann werden die Schritte des Auftragens und des Bestrahls für eine Mehrzahl von Schichten wiederholt, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden.

Der Laserstrahl wird so geführt (Leistung  $\approx$  10 Watt (bei geringen Festigkeitsanforderungen auch weniger), Vorschubgeschwindigkeit  $\approx$  5 m/s, Laserspotdurchmesser  $\approx$  0,4 mm), dass die eingekoppelte Strahlungsenergie zur Erweichung der Beschichtung und dadurch zur Verbindung der bestrahlten Parti-

keln führt, ohne dabei das Kernmaterial aufzuschmelzen. Die Beschichtung weist eine Dicke von circa 0,3 bis 0,7  $\mu\text{m}$  auf.

Ein geeignetes Materialsystem für das 3D-Drucken enthält Partikeln aus PMMA-Hohlkugeln, die mittels Emulsionspolymerisation hergestellt wurden und mittels des Wirbelschichtverfahrens mit Polyvinylpyrrolidon (PVP) beschichtet wurden. Die Beschichtung weist eine Dicke von circa 0,3 bis 0,7  $\mu\text{m}$  auf. Die Durchmesser- und Verteilung der Partikeln weist ihren Schwerpunkt bei 50  $\mu\text{m}$  auf. Das Materialsystem enthält als flüssige Komponente Wasser. PVP ist in Wasser löslich.

Die beschichteten Partikeln werden auf einer Zielfläche schichtweise aufgetragen, ein ausgewählter Teil der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, wird mit Wasser tropfenweise bestrahlt, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden, dann werden die Schritte des Auftragens und des Bestrahleins für eine Mehrzahl von Schichten wiederholt, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Materialsysteme erweisen sich in den Ausführungsformen der vorstehend beschriebenen Beispiele als besonders geeignet für Rapid Prototyping-, Rapid Tooling- und Rapid Manufacturing-Anwendungen in der Automobilindustrie.

Insbesondere kann so eine deutliche Verbesserung der Handhabbarkeit und der Stabilität großer filigraner Strukturen erreicht werden.

Die Erfindung ist nicht nur auf die zuvor geschilderten Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern vielmehr auf weitere übertragbar.

So ist es beispielsweise denkbar, dass die Kavitäten der Partikeln gefüllt sind mit einem im Vergleich zur Kavitätenwandung leichteren Medium, z.B. einer Flüssigkeit oder einem Gas.

Ebenso können Partikeln in Form von metallischen Hohlkugeln verwendet werden. Diese können im Wirbelschichtverfahren hergestellt werden, indem beispielsweise Styroporkügelchen mit einer Binder-Metallpulver-Suspension besprüht werden und dann so stark erhitzt werden, dass das Metallpulver aufschmilzt und eine feste Oberfläche bildet während das Styropor sich verflüchtigt. Die resultierende Oberfläche kann geschlossen oder porös sein.

## Patentansprüche

1. Verwendung von Partikeln, die mindestens eine Kavität enthalten, bei schichtaufbauenden Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes.
2. Verfahren zur Herstellung eines dreidimensionalen Gegenstandes aufweisend folgende Schritte:
  - Auftragen einer Schicht aus Partikeln auf eine Zielfläche,
  - Bestrahlen eines ausgewählten Teils der Schicht, entsprechend einem Querschnitt des Gegenstandes, mit einem Energiestrahл oder einem Flüssigkeitsstrahl, so dass die Partikel im ausgewählten Teil verbunden werden,
  - Wiederholen der Schritte des Auftragens und des Bestrahлens für eine Mehrzahl von Schichten, so dass die verbundenen Teile der benachbarten Schichten sich verbinden, um den Gegenstand zu bilden,d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass Partikeln verwendet werden,  
die mindestens eine Kavität enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 2,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Bestrahlung der Partikeln derart erfolgt, dass die Kavitäten im wesentlichen erhalten bleiben.
4. Mehrphasiges Materialsystem  
zur Verwendung beim 3D-Drucken enthaltend  
feste Partikeln und eine Flüssigkeit,  
wobei zumindest Teile der Partikeln  
die Eigenschaft aufweisen,

bei Kontakt mit der Flüssigkeit,  
bleibende Verbindungen mit angrenzenden Partikeln  
auszubilden,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass die Partikeln mindestens eine Kavität enthalten.

5. Partikel zur Verwendung beim Lasersintern  
an seiner Oberfläche zumindest partiell einen Bestandteil  
aufweisend, dessen Erweichungstemperatur weniger als  
100°C beträgt,  
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,  
dass es mindestens eine Kavität enthält.
6. Materialsystem oder Partikel nach Anspruch 4 oder 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikeln Durchmesser von weniger als 500  $\mu\text{m}$   
aufweisen, vorzugsweise Durchmesser in der Größenordnung  
zwischen 10 und 300  $\mu\text{m}$  aufweisen.
7. Materialsystem oder Partikel nach Anspruch 4 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Volumenanteil der Kavitäten minimal 30% und ma-  
ximal 90%, vorzugsweise mindestens 50% und maximal 80%,  
des Volumens der Partikeln ausmacht.
8. Materialsystem oder Partikel nach Anspruch 4 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Partikeln zumindest an ihrer Oberfläche vernetz-  
bare Polymere aufweisen.
9. Gegenstand aus miteinander verbundenen Partikeln,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass er mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche  
2 bis 3 hergestellt wurde und/oder

dass er aus einem Materialsystem oder aus Partikeln nach einem der Ansprüche 4 bis 8 hergestellt wurde.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP2005/000603

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C67/00  
//B22F3/105

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C B22F B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/050031 A1 (BREDT JAMES F ET AL) 13 December 2001 (2001-12-13) paragraph '0031! - paragraph '0033!; figure 1 paragraph '0039!; figure 2 paragraph '0045! - paragraph '0047!; figures 3,4 paragraph '0049! - paragraph '0052!	1-4, 6, 9
P, X	WO 2004/062891 A (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY L.P; KASPERCHIK, VLADEK, P) 29 July 2004 (2004-07-29) paragraph '0014! paragraph '0017! - paragraph '0018! paragraph '0021! - paragraph '0025! paragraph '0029! - paragraph '0031! ----- -/-	1-4, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 2005

Date of mailing of the international search report

11/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pierre, N

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/000603

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 897 745 A (MIKUNI CORPORATION; MATSUSHITA, MITSUHIRO) 24 February 1999 (1999-02-24)	5,6,9
A	paragraph '0008! - paragraph '0009! paragraph '0045! claims 1-3,58,59,82,84 claims 76-80	1-4,7,8
X	US 2002/185782 A1 (KOCH ROBERT M ET AL) 12 December 2002 (2002-12-12) paragraph '0003! paragraph '0033! - paragraph '0034!; figure 3 paragraph '0038! paragraph '0040! - paragraph '0041!	1,9
X	US 2003/114936 A1 (SHERWOOD JILL K ET AL) 19 June 2003 (2003-06-19) claims 29-33	9
A	WO 03/106146 A (DAIMLERCHRYSLER AG; PFEIFER, ROLF; SHEN, JIALIN) 24 December 2003 (2003-12-24) page 1, line 3 - line 7 page 3, line 18 - page 4, line 9 page 5, line 1 - page 7, line 33 page 8, line 1 - line 19 page 9, line 23 - page 10, line 2; figure 1 page 10, line 24 - line 28 page 11, line 9 - line 13	1-9
A	US 5 382 308 A (BOURELL ET AL) 17 January 1995 (1995-01-17) column 1, line 24 - line 27 column 5, line 6 - line 15; figure 1 column 6, line 23 - column 7, line 66; figures 9-11	1-9
A	US 5 073 459 A (SMARSLY ET AL) 17 December 1991 (1991-12-17) column 1, line 8 - line 10 column 3, line 61 - column 4, line 12; figure 1 column 4, line 44 - column 5, line 18; figures 6-9	1-9
A	MA GUANG-HUI, CHEN AI-YI, SU ZHI-GUO, OMI SHINZO: "Preparation of Uniform Hollow Polystyrene Particles with Large Voids by a Glass-Membrane Emulsification Technique and a subsequent Suspension Polymerization" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 87, 2002, pages 244-251, XP002326310 page 244 - page 245	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000603

Patent document cited in search report..		Publication date	=	Patent family member(s)	Publication date
US 2001050031	A1	13-12-2001	CA	2405539 A1	25-10-2001
			EP	1272334 A2	08-01-2003
			JP	2003531220 T	21-10-2003
			WO	0178969 A2	25-10-2001
WO 2004062891	A	29-07-2004	US	2004161544 A1	19-08-2004
			WO	2004062891 A1	29-07-2004
EP 0897745	A	24-02-1999	JP	10202082 A	04-08-1998
			AU	1673797 A	10-09-1997
			EP	0897745 A1	24-02-1999
			US	6210625 B1	03-04-2001
			JP	10258223 A	29-09-1998
			WO	9730782 A1	28-08-1997
US 2002185782	A1	12-12-2002	NONE		
US 2003114936	A1	19-06-2003	US	6454811 B1	24-09-2002
			AU	2003256850 A1	16-02-2004
			WO	2004010907 A1	05-02-2004
			AU	768641 B2	18-12-2003
			AU	6427199 A	01-05-2000
			CA	2345982 A1	20-04-2000
			EP	1121072 A1	08-08-2001
			JP	2002527144 T	27-08-2002
			WO	0021470 A1	20-04-2000
WO 03106146	A	24-12-2003	DE	10313452 A1	15-01-2004
			WO	03106146 A1	24-12-2003
			WO	03106148 A1	24-12-2003
			DE	10326919 A1	08-01-2004
			EP	1513670 A1	16-03-2005
			EP	1513671 A1	16-03-2005
US 5382308	A	17-01-1995	US	5296062 A	22-03-1994
			US	5076869 A	31-12-1991
			US	4944817 A	31-07-1990
			US	4863538 A	05-09-1989
			US	5431967 A	11-07-1995
			US	5284695 A	08-02-1994
			US	5156697 A	20-10-1992
			US	5182170 A	26-01-1993
			AT	155381 T	15-08-1997
			AT	160960 T	15-12-1997
			AU	643700 B2	25-11-1993
			AU	6206590 A	14-03-1991
			CA	2024592 A1	06-03-1991
			DE	9018138 U1	08-02-1996
			DE	69031061 D1	21-08-1997
			DE	69031061 T2	30-10-1997
			DE	69031808 D1	22-01-1998
			DE	69031808 T2	02-04-1998
			DK	714725 T3	10-08-1998
			EP	0416852 A2	13-03-1991
			EP	0714725 A1	05-06-1996
			ES	2104588 T3	16-10-1997
			ES	2111408 T3	01-03-1998
			JP	3183530 A	09-08-1991

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/000603

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5382308	A	US 5147587 A	15-09-1992
		AT 116179 T	15-01-1995
		AT 138294 T	15-06-1996
		AT 138293 T	15-06-1996
		AU 603412 B2	15-11-1990
		AU 1046688 A	06-05-1988
		AU 659289 B2	11-05-1995
		AU 3524193 A	13-05-1993
		AU 632195 B2	17-12-1992
		AU 6834690 A	14-03-1991
		BG 47343 A3	15-06-1990
		BR 8707510 A	21-02-1989
		CA 1284868 C	18-06-1991
		DE 3750931 D1	09-02-1995
		DE 3750931 T2	11-05-1995
		DE 3751818 D1	27-06-1996
		DE 3751818 T2	26-09-1996
		DE 3751819 D1	27-06-1996
		DE 3751819 T2	26-09-1996
		DE 8718128 U1	01-02-1996
		DE 287657 T1	18-08-1994
		DK 329888 A	15-08-1988
		EP 0287657 A1	26-10-1988
		EP 0542729 A2	19-05-1993
		EP 0538244 A2	21-04-1993
		FI 882881 A ,B,	16-06-1988
US 5073459	A	DE 3902032 A1	26-07-1990
		FR 2641995 A1	27-07-1990
		GB 2229193 A ,B	19-09-1990

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000603

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B29C67/00  
//B22F3/105

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B29C B22F B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2001/050031 A1 (BREDT JAMES F ET AL) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Absatz '0031! - Absatz '0033!; Abbildung 1 Absatz '0039!; Abbildung 2 Absatz '0045! - Absatz '0047!; Abbildungen 3,4 Absatz '0049! - Absatz '0052!	1-4,6,9
P,X	WO 2004/062891 A (HEWLETT-PACKARD DEVELOPMENT COMPANY L.P; KASPERCHIK, VLADEK, P) 29. Juli 2004 (2004-07-29) Absatz '0014! Absatz '0017! - Absatz '0018! Absatz '0021! - Absatz '0025! Absatz '0029! - Absatz '0031!	1-4,9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11/05/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pierre, N

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000603

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 897 745 A (MIKUNI CORPORATION; MATSUSHITA, MITSUHIRO) 24. Februar 1999 (1999-02-24)	5,6,9
A	Absatz '0008! - Absatz '0009! Absatz '0045! Ansprüche 1-3,58,59,82,84 Ansprüche 76-80	1-4,7,8
X	US 2002/185782 A1 (KOCH ROBERT M ET AL) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) Absatz '0003! Absatz '0033! - Absatz '0034!; Abbildung 3 Absatz '0038! Absatz '0040! - Absatz '0041!	1,9
X	US 2003/114936 A1 (SHERWOOD JILL K ET AL) 19. Juni 2003 (2003-06-19) Ansprüche 29-33	9
A	WO 03/106146 A (DAIMLERCHRYSLER AG; PFEIFER, ROLF; SHEN, JIALIN) 24. Dezember 2003 (2003-12-24) Seite 1, Zeile 3 - Zeile 7 Seite 3, Zeile 18 - Seite 4, Zeile 9 Seite 5, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 33 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 19 Seite 9, Zeile 23 - Seite 10, Zeile 2; Abbildung 1 Seite 10, Zeile 24 - Zeile 28 Seite 11, Zeile 9 - Zeile 13	1-9
A	US 5 382 308 A (BOURELL ET AL) 17. Januar 1995 (1995-01-17) Spalte 1, Zeile 24 - Zeile 27 Spalte 5, Zeile 6 - Zeile 15; Abbildung 1 Spalte 6, Zeile 23 - Spalte 7, Zeile 66; Abbildungen 9-11	1-9
A	US 5 073 459 A (SMARSLY ET AL) 17. Dezember 1991 (1991-12-17) Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 10 Spalte 3, Zeile 61 - Spalte 4, Zeile 12; Abbildung 1 Spalte 4, Zeile 44 - Spalte 5, Zeile 18; Abbildungen 6-9	1-9
A	MA GUANG-HUI, CHEN AI-YI, SU ZHI-GUO, OMI SHINZO: "Preparation of Uniform Hollow Polystyrene Particles with Large Voids by a Glass-Membrane Emulsification Technique and a subsequent Suspension Polymerization" JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, Bd. 87, 2002, Seiten 244-251, XP002326310 Seite 244 - Seite 245	1-9

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000603

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001050031 A1	13-12-2001	CA 2405539 A1	25-10-2001
		EP 1272334 A2	08-01-2003
		JP 2003531220 T	21-10-2003
		WO 0178969 A2	25-10-2001
WO 2004062891 A	29-07-2004	US 2004161544 A1	19-08-2004
		WO 2004062891 A1	29-07-2004
EP 0897745 A	24-02-1999	JP 10202082 A	04-08-1998
		AU 1673797 A	10-09-1997
		EP 0897745 A1	24-02-1999
		US 6210625 B1	03-04-2001
		JP 10258223 A	29-09-1998
		WO 9730782 A1	28-08-1997
US 2002185782 A1	12-12-2002	KEINE	
US 2003114936 A1	19-06-2003	US 6454811 B1	24-09-2002
		AU 2003256850 A1	16-02-2004
		WO 2004010907 A1	05-02-2004
		AU 768641 B2	18-12-2003
		AU 6427199 A	01-05-2000
		CA 2345982 A1	20-04-2000
		EP 1121072 A1	08-08-2001
		JP 2002527144 T	27-08-2002
		WO 0021470 A1	20-04-2000
WO 03106146 A	24-12-2003	DE 10313452 A1	15-01-2004
		WO 03106146 A1	24-12-2003
		WO 03106148 A1	24-12-2003
		DE 10326919 A1	08-01-2004
		EP 1513670 A1	16-03-2005
		EP 1513671 A1	16-03-2005
US 5382308 A	17-01-1995	US 5296062 A	22-03-1994
		US 5076869 A	31-12-1991
		US 4944817 A	31-07-1990
		US 4863538 A	05-09-1989
		US 5431967 A	11-07-1995
		US 5284695 A	08-02-1994
		US 5156697 A	20-10-1992
		US 5182170 A	26-01-1993
		AT 155381 T	15-08-1997
		AT 160960 T	15-12-1997
		AU 643700 B2	25-11-1993
		AU 6206590 A	14-03-1991
		CA 2024592 A1	06-03-1991
		DE 9018138 U1	08-02-1996
		DE 69031061 D1	21-08-1997
		DE 69031061 T2	30-10-1997
		DE 69031808 D1	22-01-1998
		DE 69031808 T2	02-04-1998
		DK 714725 T3	10-08-1998
		EP 0416852 A2	13-03-1991
		EP 0714725 A1	05-06-1996
		ES 2104588 T3	16-10-1997
		ES 2111408 T3	01-03-1998
		JP 3183530 A	09-08-1991

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/000603

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5382308 A		US 5147587 A	15-09-1992
		AT 116179 T -	15-01-1995
		AT 138294 T	15-06-1996
		AT 138293 T	15-06-1996
		AU 603412 B2	15-11-1990
		AU 1046688 A	06-05-1988
		AU 659289 B2	11-05-1995
		AU 3524193 A	13-05-1993
		AU 632195 B2	17-12-1992
		AU 6834690 A	14-03-1991
		BG 47343 A3	15-06-1990
		BR 8707510 A	21-02-1989
		CA 1284868 C	18-06-1991
		DE 3750931 D1	09-02-1995
		DE 3750931 T2	11-05-1995
		DE 3751818 D1	27-06-1996
		DE 3751818 T2	26-09-1996
		DE 3751819 D1	27-06-1996
		DE 3751819 T2	26-09-1996
		DE 8718128 U1	01-02-1996
		DE 287657 T1	18-08-1994
		DK 329888 A	15-08-1988
		EP 0287657 A1	26-10-1988
		EP 0542729 A2	19-05-1993
		EP 0538244 A2	21-04-1993
		FI 882881 A , B,	16-06-1988
US 5073459 A	17-12-1991	DE 3902032 A1	26-07-1990
		FR 2641995 A1	27-07-1990
		GB 2229193 A , B	19-09-1990

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**